

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 61-142530

(43)Date of publication of application : 30.06.1986

(51)Int.Cl.

G11B 5/704

(21)Application number : 59-262694

(71)Applicant : FUJI PHOTO FILM CO LTD

(22)Date of filing : 14.12.1984

(72)Inventor : RYOMO KATSUMI
YAMAGUCHI NOBUTAKA
TAKAHASHI MASATOSHI
HANAI KAZUKO
KOSHA HIDEAKI
TADOKORO EIICHI

(54) MAGNETIC RECORDING MEDIUM

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide high-speed winding adaptability and to decrease the fluctuation of audio output by incorporating carbon black into a back layer and specifying the ratio of nonmagnetic powder and total binder as well as the voids of the back layer.

CONSTITUTION: The back layer of a magnetic recording medium of which the back layer contains the nonmagnetic powder dispersed in the binder contains the carbon black having $0.1\text{W}1\mu$ average single particle size. The ratio of the nonmagnetic powder and total binder of the back layer is 300/100W40/100 and the voids of the back layer are 30W50%. There is, for example, a thermoplastic polyurethane elastomer as the binder of the back layer. There are titanium dioxide, etc. as the nonmagnetic powder which is used for the purpose of controlling the surface roughness, voids and electric resistance of the back layer. The amt. of the nonmagnetic powder to be used is preferably 40W300pts.wt. by 100pts.wt. the binder.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

⑫ 公開特許公報(A) 昭61-142530

⑬ Int.Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 昭和61年(1986)6月30日

G 11 B 5/704

7350-5D

審査請求 未請求 発明の数 1 (全7頁)

⑮ 発明の名称 磁気記録媒体

⑯ 特 願 昭59-262694

⑰ 出 願 昭59(1984)12月14日

⑱ 発 明 者 両 毛 克 己 小田原市扇町2丁目12番1号 富士写真フィルム株式会社
内⑲ 発 明 者 山 口 信 隆 小田原市扇町2丁目12番1号 富士写真フィルム株式会社
内⑲ 発 明 者 高 橋 昌 敏 小田原市扇町2丁目12番1号 富士写真フィルム株式会社
内⑳ 出 願 人 富士写真フィルム株式 南足柄市中沼210番地
会社

㉑ 代 理 人 弁理士 佐々木 清隆 外3名

最終頁に続く

明 細 書

1. 発明の名称

磁気記録媒体

2. 特許請求の範囲

非磁性支持体の一面に磁性層を、他面にベック層を設けてなる磁気記録媒体において、該ベック層が平均単一粒子径 $0.1 \sim 1 \mu$ のカーボンブラックを含み、且つ非磁性粉体と全結合剤との比率が $300/100 \sim 40/100$ で、該ベック層の空隙率が $30 \sim 50\%$ であることを特徴とする磁気記録媒体。

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は磁気記録媒体に関し、一層詳細には磁気記録層(以下磁性層という)の高感度化とそれらの特性を成さしめる為の支持体の磁性層を有する面の他面にベック層を設けてなる磁気記録媒体に関する。

〔従来の技術〕

近年、磁気記録は高感度化が要求されるにいた

っている。高感度化は高画質、音質の良化、高密度記録を可能とし、これらは磁気記録再生用テープや磁気記録媒体への記録方式の改善、磁気記録媒体等の改良、改善によつて実現できる。

磁気記録媒体での高感度化は、シグナル・ノイズ比のシグナル部分を高める事やノイズ部分を低減する事で達成出来、前者は具体的には強磁性微粉末の一層の微粒子化、形状長方形、微粉末内単磁区の配置を操作する事により磁気記録媒体の残留磁束密度と抗磁力を高める事などで達成出来る。

他方、後者ノイズ部分の低減には、種々の要因があるが、磁性層の平滑化や磁気記録媒体の帯電特性の制御等が挙げられる。

しかし、このような平滑な磁気記録媒体は、巻取り、巻戻しの際に整然と巻き取られず乱巻状態を起しやすい。このような磁気記録媒体を使用すると、張力変動などにより走行性が悪くなり出力が変動する。又、磁気記録媒体の変形、損傷も起こりやすい。この欠点を防ぐために、磁気記録層と反対側の支持体表面にベック層を設けた磁気記

録テープが提案されている。

また、帯電特性の制御や、走行耐久性、適度な摩擦係数を保持するためにバック層を設ける事も提案され、これらの詳細な技術は特公昭50-3927号、特開昭57-111828号、特開昭50-61202号、特開昭52-102004号、特開昭52-96505号、特開昭59-116930号各公報において知られている。

〔発明が解決しようとする問題点〕

しかし、これらの技術においても走行耐久性を付与した高感度の磁気記録媒体を得る事は極めて困難であり、その主な理由は1) 磁気記録媒体の表面性を良好(平滑化)すると磁気記録再生ヘッドとの間のスペーシング・ロスは減少し、 B/H 比が上昇するが走行耐久性が悪化し、摩擦係数が上昇して乱巻現象、磁性層及びバック層の脱落が生じる。又平滑化しすぎた磁気記録媒体はくり返し走行時に、截断面が海藻状に変形して、オーディオの出力変動を増大する。2) バック層の走行耐久性を向上させる為に粗面化すると、磁性層へ

のバック層粗面の転写が生じて磁性層の信号・雑音比が低下する。3) 高感度化(高 B/H)の為に磁性層の面性を良好すると、バック層の面性も良好し、デッキにおける磁気記録媒体の高速巻き通性が無くなる。4) くり返し走行によつて磁気記録媒体のドロップアウト数が増加する。

本発明の目的は磁気記録媒体の摩擦係数の増加しない、走行耐久性の良い磁気記録媒体を提供しようとするものである。

本発明の他の目的は磁気記録媒体の B/H 特性を損わないようなバック層を提供しようとするものである。

本発明の他の目的は磁気記録媒体の高速時の乱巻を防止し、且つオーディオ変動の少なくなるバック層を提供しようとするものである。

〔問題を解決するための手段〕

本発明者らは種々検討の結果、バック層として平均単一粒子径が $0.1 \sim 1 \mu$ のカーボン・ブラックを含み、且つバック層の非磁性粉体と全結合剤との比率が $300/100 \sim 40/100$ で、該

バック層の空隙率が $30 \sim 50\%$ である層を設けることにより上記の目的を達成できることを見出し、本発明を達成した。

すなわち、本発明は、支持体の一面に磁性層、他の面にバック層を有し、該バック層が結合剤中に分散された非磁性粉体を含む磁気記録媒体において、 $0.1 \sim 1 \mu$ のカーボン・ブラックを含み、且つバック層の非磁性粉体と全結合剤との比率が $300/100 \sim 40/100$ で該バック層の空隙率が $30 \sim 50\%$ である磁気記録媒体である。

本発明においては磁性層は特に限定はなし、従来のオーディオテープ、ビデオテープ、メモリーテープ等に用いられている塗布型、蒸着型等の磁性層が用いられる。

支持体としても、従来の上記の如き磁気記録媒体に用いられているものを用いることができ、その素材としては例えば、ポリエステル類、ポリオレフィン類、セルロース誘導体、ビニル系樹脂、その他のプラスチックのみならず、非磁性金属や合金類、ポリオレフィン等をラミネートした紙等

も用いられる。

このような磁気記録媒体の製法などは特公昭56-26890号等に記載されている。

本発明の特徴とするところは前記したように磁気記録媒体内に特殊なバック層を用いることにあるので、以下バック層について詳述する。


本発明のバック層に用いるカーボンブラックはカーボン・ブラック業界において分類される平均粒子サイズが $0.1 \sim 1 \mu$ のM.T.(Medium Thermal)、F.T.(Fine Thermal)及びフアーネス・カーボンのM.T.あるいはF.T.相当品である。これらのカーボン・ブラックの市販品としてはHTC-20(日鐵化学)、セバカルブM.T.(セバルコ)、フーバー-8990(フーバー)、レーベンM.T.P.(コロンビアン)、サーマックスP-33等がある。これらのカーボン・ブラックは塗布法比表面積が $25 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下で、且つストラクチャーと呼ばれるカーボン・ブラックの構造が比較的発達していない事が特徴としてあげられる。

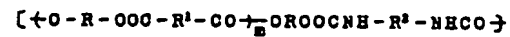
本発明におけるバック層は結合剤中に非磁性粉

体を分散してなるものであつて、結合剤として少くともポリイソシアネートを含んでいる。

ポリイソシアネートとしては、2,4-トリレンジイソシアネート、1,6-ヘキサメチレンジイソシアネート、トリイソシアネート(例えば、日本ポリウレタン工業(株)製の“コロネートL”)などがある。

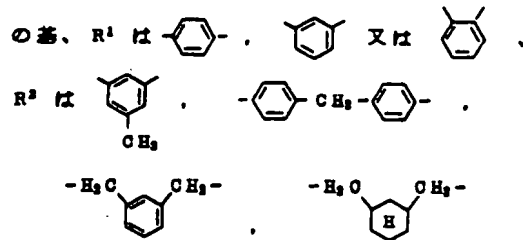
本発明のバック層の結合剤としては、上記ポリイソシアネートの他に一般に磁性記録媒体用の結合剤として用いられる材料を用いることができる。これらの例としては、例えば熱可塑性ポリウレタンエラストマーがある。これらは市販品としても入手できる。即ち、フタル酸、アジピン酸、二量化リノレイン酸、マレイン酸の如き有機二塩基酸と、エチレングリコール、プロピレングリコール、ブチレングリコール、ジエチレングリコールなどのグリコール類又はトリメチロールプロペン、ヘキサントリオール、グリセリン、トリメチロールエタン、ペンタエリスリトールなどの多価アルコール類との反応によつて得られるポリエステルポ

リオールをトリレンジイソシアネート、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、メタキシリレンジイソシアネートの如きポリイソシアネート化合物によつてウレタン化したポリエステルポリウレタン樹脂及びポリエーテルポリウレタン樹脂、更に一般式(1)で示される分子の骨格の中に  環を有したもののなどが使用される。



(1)式

但し n は5~100の整数、Rは炭素数1~4個のヒドロキシアルキル基又は炭素数1~4個のヒドロキシアルコキシル基を少くとも2個有する脂環族又は芳香族化合物によつて導入される2個



又は $+OH+$ 、 n は4~6の整数である。

これらの分子量は5000~50000好ましくは10000~20000のものが好ましい。これらのポリウレタンについては特開昭55-122234号公報に記載されている。

本発明のバック層に用いるこれら結合剤の特性としてはJIS-K 6301に準拠し100gモジュラスが150kg/cm²以下である樹脂を全バインダー量の50~95重量%用いる事が好ましい。特に好ましいのは100gモジュラスが120kg/cm²以下である。100gモジュラスが150kg/cm²以下の樹脂のうち代表的なものとしては、DN-4805(100gモジュラス=50kg/cm²以下同じ)、DN-4806(100kg/cm²)、DN-4830(120kg/cm²)、N2302(25~40kg/cm²)、N2304(15~30kg/cm²) (いずれも日本ポリウレタン製)等がある。

100gモジュラスが150kg/cm²以下の樹脂を50~95重量%必要とする理由は、塵埃によ

るガイド糸との間での擦過傷を減少するため、主に塵埃の衝撃を吸収するものと考えられる。同時に、バック層には強靱さも必要で、これを硬化性の早い、且つ硬いポリイソシアネートで、塗膜のバランスを考案したものである。特にポリイソシアネートは結合剤総重量の5~40重量%で用いる事が望ましい。

一般的に、カーボン・ブラックと結合剤との混和には過度の分散力が要求される為、通常カーボン・ブラックの構造が破壊されて進行する。しかし充分混和されていないと、塗膜化後の欠落粉が問題となる。しかし、構造をもたないあるいは少ないMT, PT, FT相当品のカーボンは、結合剤との混和が良好で分散進行に伴う塗膜の表面電気抵抗の上昇もない。又、これらのカーボン・ブラックは塗膜に対して適度な粗面と強度を与える事が出来、走行耐久性にすぐれて、且つ高B/Hの磁気記録媒体を提供できる。

また、磁気記録媒体の磁性面およびバック面の表面粗さは、バック層の構造に注目すると、耐久

性をよくするためには結合剤とカーボン・ブラックや無機粉末がよくぬれてかつ緻密であることが重要である。緻密であることはバック層について考えると、構造的強度の点からはバック層内に空隙もしくは空孔が少ないことが必要である。空隙が多いとバック層に力が作用した時空隙の一部が応力集中の核となりやすく、その場所を起点にしてバック層が破壊しけずれ、粉おち、等が発生する。このようになけずれ、粉おちを防止するために本発明者らは検討の結果、100多モジュラスが150 kg/cm²以下の樹脂を全結合剤の50~95重量%以上用いる事のよい事を見出した。かつ、MT、PT等のカーボン・ブラック等と混和した時に得られる塗膜は硬くならず、弾力的で且つ良好な親和性のため粉おちも極めて少ない事を見出した。

磁性層に影響を与えないバック層としてバック層の充填剤の種類形態も十分に慎重に選ぶことが望ましい。

本発明におけるバック層に分散される非磁性粉

ような条件を満たす充填剤としては、具体的には炭酸カルシウム、タルク、硫酸バリウム、グラフアイト等がある。

先に述べた如く磁気記録媒体のB/N特性を損ねないような磁性層への写りの少ないバック層とするために更に好ましくは10~30μの厚さが望ましい。

更に磁性層にバック層の凹凸が写らないようなバック層を提供するためにはバック層の表面粗さを低くしておくことが好ましい。本発明者等が鋭意研究の結果、磁性層の表面粗さがCut off 0.25μmの中心線平均粗さ(Ra)で0.02μ以下の時にはバック層の表面粗さをRaにて0.05μ以下好ましくは0.04μ以下にしておくことにより良好な結果が得られることが判つた。

このため先に述べた如くバック層の充填剤の大きさは巻き特性を保持する範囲で小さい方が望ましいが同時にバック層の粗さの影響の大きいことが見出された。

本発明における空隙率の算出法は以下に示す。

体としては、二酸化チタン、グラフアイト、二硫化タングステン、二硫化モリブデン、窒化ほう素、二酸化けい素、炭酸カルシウム、酸化アルミニウム、酸化鉄(Fe₂O₃)、酸化マグネシウム、酸化亜鉛、酸化カルシウム、一酸化チタン、タルク、ベントナイト、硫酸バリウム、弗化カーボン、窒化硼素、ゼオライト、炭酸マグネシウム、炭酸バリウム、酸化クロム、炭化ケイ素、チフ化ケイ素、ケイ酸ジルコニウム、ベンゾグアナミン樹脂、酸化セシウム、酸化ベリリウム、等がある。

これらの非磁性粉体は、バック層の表面粗さ、空隙率、電気抵抗の調節等の目的に使用される。これらの非磁性粉体の使用量は結合剤100重量部に対して40~300重量部が好ましい。

本発明では先に挙げた様な非磁性粉体が使用されるが、特に大きさ、硬さ、形態に注意が払われなければならない。大きさとしては平均粒子径として0.01~0.5μがよい。硬さは、余り硬いものは研磨剤として用いる以外好ましくなくモース硬度で2~8がよく特に3~7が望ましい。この

明細書の浄書(内容に変更なし)

すなわち、水銀(Hg)の圧入による方法を用いた。

Hgのように物体とのぬれ角の大きい液体は圧力をかけなければ細孔~空隙に入りにくい特性に注目してクライダー・オール、ジュニア、"パウダーテクノロジー"(Clyde Orr, Jr. "Powder Technology"), 3, 117(1969/70)等に表示された方法にて空隙特性をしらべた。

この方法により磁気記録媒体に設けられたバック層の空隙に水銀を圧入してゆくと、圧力の増加と共に水銀の圧入される体積(空隙体積)が増加してゆくが、ある圧力(例えば1000 kg/cm²)で体積が増加しなくなり飽和値に達する。この値をバック層の空隙体積(α)とする。

V: Hgの収縮による体積をのぞいたバック層にある空隙の和(圧力0~P kg/cm²)
P: Hgをおしこむ時の圧力 kg/cm²

これらのことより次のように空隙率(%)を定義する。

$$\text{空隙率(\%)} = \frac{\text{空隙体積}(\alpha)}{\text{バック層の見かけの体積}(\alpha)} \times 100$$

バック層の見かけの体積=テープ巾×長さ×バック層の厚さ(α)

空隙率測定にはカルロ・エルバ (CARLO ERBA) 社水銀圧入法ポロシメーター (Mercury Pressure Porosimeter MOD - 200) 等が用いられる。

磁気記録媒体は粗面化すると一般的に高遠まき適性が良化するがR_F出力やS/Nがおちる。又空隙率を50%より大にすると高遠の巻き適性は良化するが、本発明の弾性体ベック層の塗膜自身の強度が弱くなり、くり返し走行の耐久性が劣る。又空隙率を30%より小にすると、磁気記録媒体の高遠まき適性の為の空気の逃げが失なわれるため、空気を一緒にまきこみ、磁気記録媒体のまき形が不良となり、この為、とび出しによるエッジ損傷が生じる。

本発明ではこの為空隙率の値が30%~50%であることを特徴とするもので、このような空隙率を得るには、前記の如く、少なくとも0.1~1μのカーボン・ブラックを含み結合剤と非磁性粉体とを適当な溶剤と共に混練して支持体にベック層として磁性層と反対側の表面に塗布乾燥し、必要に応じて、カレンダー処理することによつて得る

酢酸ブチル 660 部
メタルエチルケトン 330 部
この磁性塗料をポリエチレンテレフタレート基体表面に塗布・配向・乾燥してカレンダーしたあと、下記組成物のベック液をボールミルで混練調整したあと、デスモジュールL-75 (バイエル社製ポリイソシアネート) 5部を加え、均一に混合分散したあと磁性層と逆のポリエステル基体面に乾燥後膜厚2μ厚に塗布乾燥した。

カーボンブラック 100 部
(レーベンMTP, 平均粒子サイズ 250nm)
ニッポラン-2304 (日本ポリウレタン製) 34 部
サランレジン (ダウケミカル製) 12 部
フエノキシ樹脂 6 部
(PKHH, ユニオンカーバイド社製)
メタルエチルケトン 部
シクロヘキサノン 部

このテープをカレンダーで鏡面出ししたあと、1吋巾にスリットして試料番号1のサンプルを作成した。

比較例1

ることができる。

次に本発明の実施例について説明する。実施例中「部」は「重量部」を示す。

実施例1

次の組成物をボールミルに入れ充分混練したあと、デスモジュールL-75 (バイエル社製ポリイソシアネート化合物の商品名) 20部を加え、均一に混合分散して磁性塗料を作成した。

00含有γ-Fe₂O₃粉末 300 部
(湿式吸着法比表面積35m²/g)
(粉末H₂O=8000%)
塩化ビニル-酢酸ビニル化合物 50 部
(VMOH, ユニオンカーバイド社製)
ニッポランN 2301 30 部
(日本ポリウレタン)
カーボンブラック 旭カーボンφ80 50 部
(平均粒子サイズ 20nm)
グラファイト (880c 200m²/g) 5 部
オレイン酸 2 部
スタワレン 0.5部
ラウリン酸オクタール 3 部
ラウリン酸 3 部

実施例1のサンプルに線圧300kg/cm、100℃にてカレンダーをかけ、空隙率を25%とした。これを試料番号2とした。

比較例2

実施例1のベック・コート組成のカーボンブラックを旭φ50、100部に代えてベック液をつくり塗布した。これを試料番号3とした。

比較例3

実施例1のベック液組成のうち、カーボンブラックを17部にかえてベック液を作成し試料を造り、これを試料番号4とした。

実施例2

実施例1のベック液組成のうち、カーボン・ブラックを23部にかえてベック液を作成し試料を造り、これを試料番号5とした。

比較例4

実施例1のベック液組成のうちカーボン・ブラックを200部にかえてベック液を作成し試料を造り、これを試料番号6とした。

表 1

試料 番号	カーボ ンブラ ック サイズ	P/B	空隙率	まき姿				50倍速 PLAY-REW后 のオーディオ 出力変動
				20 倍速	30 倍速	40 倍速	50 倍速	
①	0.25 ^μ	175/100	35%	○	○	○	○	0 dB
2	0.25 ^μ	#	25%	○	×	×	×	1.0 dB
3	0.09 ^μ	#	38%	○	○	×	×	1.4 dB
4	0.25 ^μ	30/100	27%	○	△	×	×	1.3 dB
⑤	0.25 ^μ	40/100	30%	○	○	○	○	0 dB
6	0.25 ^μ	350/100	40%	○	○	△	×	1.1 dB

①、⑤は本発明の試料、他は比較例試料

表1のまき姿はPLAY時の走行速度14.9 m/分を基準として、まきかえし(REW)時速度をこれの20倍速、30倍速、40倍速、50倍速でまきとりテストを行ない、端面のまき段ずれの程度が1mm以上生ずるものを×、1mm未満0.1mm以上を△、0.1mm未満を○とした。また50倍速でREWとPLAYの100回くり返しのあと、試料に

規定入力レベルより10dB低いレベルで10

KHzの正弦波信号を規定バイアスで録音し、その再生出力レベルの出力変動巾の最大値をよみとつた。

カーボン・ブラックとP/B、空隙率の組み合わせは、相互に影響を及ぼしあう因子と考えられるが、高速まき通性にはカーボンブラックで与えられる粗面と、まきこみ時のエアが逃げる空隙が必要で、その空隙を保持する為のP/Bは40/100～300/100のよい事が判る。

〔発明の効果〕

本発明によるときは、高速まき通性があり、オーディオ出力変動が少ないことがわかる。

代理人 弁理士(8107) 佐々木 清 隆

(ほか3名)



第1頁の続き

⑧発明者 花井 和子 小田原市扇町2丁目12番1号 富士写真フイルム株式会社内
 ⑨発明者 古謝 秀明 小田原市扇町2丁目12番1号 富士写真フイルム株式会社内
 ⑩発明者 田所 栄一 小田原市扇町2丁目12番1号 富士写真フイルム株式会社内

手続補正書

昭和60年4月4日

特許庁長官殿

(特許庁事務官)



1. 事件の表示

昭和59年特許願第262694号

2. 発明の名称

磁気記録媒体

3. 補正をする者

事件との関係：特許出願人

名称 (520) 富士写真フイルム株式会社

4. 代理人

〒100

住所 東京都千代田区霞が関3丁目2番5号 霞が関ビル29階
霞が関ビル内郵便局 私書箱第49号

栄光特許事務所 電話(581)-9601(代表)

氏名 弁護士(8107) 佐々木 清 隆 (ほか3名)

5. 補正命令の日付

昭和60年3月6日(発達日：昭和60年3月26日)



6. 補正により増加する発明の数 0

7. 補正の対象

タイプ印字(黒色)により鮮明に淨写した明細書(第14頁)

8. 補正の内容

別紙の通り。

特許庁